

6
A-60
В. С. В.
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

И. И. С. В. ВАСИЛЬЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАСЧЕТ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРО-
ТЕРМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННО-
НОГО ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО ГАЗА

(Специальность 05.247 - Электротермические процессы и
установки)

Диссертация написана на русском языке

Автореферат

диссертации на соискание
ученой степени кандидата
технических наук

Москва

1971г

В. С. В. +

**ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

Инж. С. В. ВАСИЛЬЕВ

На правах рукописи

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАСЧЕТ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРО-
ТЕРМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННО-
НОГО ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО ГАЗА**

**(Специальность 05.247 - Электротермические процессы в
установки)**

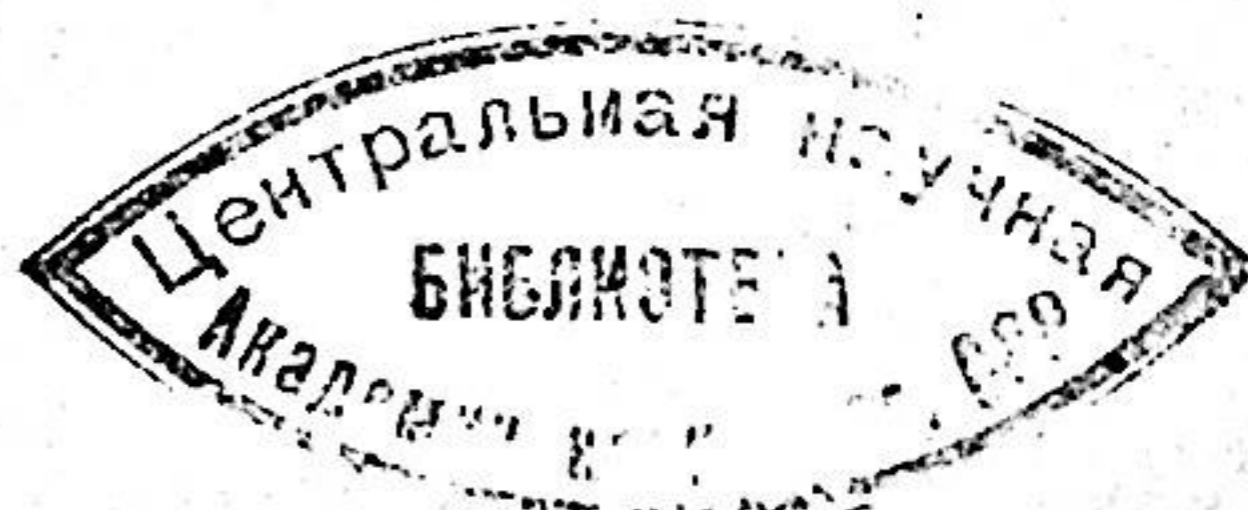
Диссертация написана на русском языке

Автореферат

**диссертации на соискание
ученой степени кандидата
технических наук**

Москва

1971г



А60 Работа выполнена во Всесоюзном научно-исследовательском институте электротермического оборудования.

Научные руководители:

доктор технических наук Н.В.Кельцев
кандидат технических наук В.Л.Мальтер

Официальные оппоненты:

доктор технических наук Е.В.Вагин
кандидат технических наук Б.Г.Балдин

Ведущее предприятие:

Чадыр-Лунгский завод электротермического оборудования.

Автореферат разослан 25 октября 1971г.

Защита диссертации состоится 2 декабря 1971г. на заседании Ученого Совета Всесоюзного научно-исследовательского института электротермического оборудования по адресу:

Москва, Ж-52, Нижегородская ул., 29.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ВНИИЭТО.

Отзывы просим высылать в двух экземплярах, заверенных печатью организации.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА,
канд. техн. наук

Р.В.МИНЕЕВ

Решениями XXIV с"езда КПСС намечена широкая программа внедрения во все отрасли народного хозяйства новой техники. Немалую роль в выполнении этих решений должно сыграть развитие производства и применение контролируемых атмосфер. Правильное использование контролируемых атмосфер при нагреве металла позволяет на 15-30% повысить прочность и долговечность изделий, сэкономить около 3% металла, теряющегося с окалиной при термообработке в воздушной атмосфере, сократить припуски на механическую обработку и ее объем, исключить травление, пескоструйную, дробеструйную очистки поверхности металла и другие операции. Кроме того, многие современные технологические процессы в машиностроении, металлургии, радиоэлектронике и других отраслях промышленности не могут быть осуществлены в воздушной атмосфере.

Все это делает проблему создания современного отечественного оборудования для приготовления контролируемых атмосфер очень актуальной. Большие перспективы в этой области открылись с началом в 1960 году специализированного производства отечественных газоприготовительных установок. В связи с этим особое значение приобретает исследование процессов получения контролируемых атмосфер, создание методик инженерного расчета оборудования и экспериментальная отработка узлов конструкции газоприготовительных установок.

Основными задачами, решению которых посвящена данная работа, являются расчеты и исследования процесса получения экзотермической контролируемой атмосферы, очищенной от двуокиси углерода и паров воды с помощью синтетических цеолитов, создание методики расчета адсорберов и отработка узлов конструкций промышленных установок.

Диссертация состоит из пяти глав.

Первая глава, посвященная изучению состояния вопроса, включает в себя результаты научно-технического прогнозирования по рассматри-

ваемой проблеме на период 1970-1990 годов, обзор существующих методов получения очищенной и осушенной экзотермической контролируемой атмосферы, литературный обзор работ по адсорбции двуокиси углерода и паров воды на твердых адсорбентах, обзор зарубежных конструкций установок для получения экзотермической контролируемой атмосферы, очищенной от CO_2 и H_2O с помощью молекулярных сит, обзор работ по динамике и массопередаче адсорбционных процессов на синтетических цеолитах.

Определение перспектив применения контролируемых атмосфер различных типов, проведенное на основе анализа общих тенденций развития технологии машиностроительной и металлургической промышленности в СССР, показало, что наибольшим спросом на прогнозируемый период (1970-1990 гг) будет пользоваться экзотермическая контролируемая атмосфера, очищенная от паров воды, двуокиси углерода, а в ряде случаев и окиси углерода. Помимо указанных отраслей промышленности, эта атмосфера широко применяется в автомобилестроении, тракторостроении, нефтяном машиностроении, приборостроении, в авиационной, электротехнической и других отраслях промышленности. По данным научно-технического прогноза парк газоприготовительных установок к 1990 году составит 9000 штук, а их ежегодный выпуск достигнет 1100 штук. Одним из основных видов среди этого оборудования будут установки для получения осушенной и очищенной экзотермической контролируемой атмосферы.

Трудами советских ученых и инженеров А.А.Шмыкова, В.Ф.Копытова, Б.В.Малышева, А.Т.Калинина, Н.А.Закаровой, Л.В.Белоручева, И.И.Маергиса, Б.М.Эстрина, Т.И.Девочкиной, А.Е.Лифшица, Л.В.Подгурского и др. разработаны теоретические основы получения и применения экзотермических контролируемых атмосфер, созданы промышленные агрегаты и установки для приготовления экогаза.

Существующие методы получения экзотермической контролируемой атмосферы, очищенной от двуокиси углерода с помощью щелочей и водных растворов этаноламинов, оказались недостаточно экономичными для установок малой и средней производительности, применяемых на машиностроительных и других заводах, где используются печи с небольшим объемом рабочего пространства. Возникла необходимость поиска новых методов очистки экогаза.

К таким методам можно отнести адсорбцию двуокиси углерода на твердых сорбентах. Исследования в этой области значительно расширились в последние десятилетия. Различные зарубежные фирмы уже не первый год выпускают установки, в которых очистка от двуокиси углерода производится с помощью синтетических цеолитов. Это установки типа "Нитромат" фирмы "Айхелин" (ФРГ), установки для получения азота из природного газа фирмы "Смит" (Голландия), "Инертгазгенератор" фирмы "Эбнер" (Австрия), "NX - газ генератор", фирмы "Чугай-Ро" (Япония), установки фирмы "Линдберг" (США) и др.

В СССР научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по созданию таких установок проводились в МХТИ им. Менделеева, Нитавтопроме, заводе им. Лихачева, Стальпроекте, Институте газа АН УССР и ВНИИЭТО. Исследования, проведенные совместно в МХТИ и Нитавтопроме, а также опытно-промышленные эксперименты на ВИЛе показали перспективность создания установок для получения очищенного с помощью цеолитов экогаза.

Анализ литературных данных показывает, что метод получения экзотермических атмосфер с использованием синтетических цеолитов в качестве средства осушки и очистки газа является новым процессом, используемым в ряде зарубежных стран. В то же время в Советском Союзе к началу наших экспериментов изучение адсорбционной очистки не вышло за границы лабораторных опытов; опытно-промышленные испытания

процесса на установке завода им. Лихачева остались незавершенными и не получили выхода в серийные промышленные конструкции. В связи с этим, целью настоящей работы явилось исследование отдельных стадий процесса, получение теплотехнических и адсорбционных характеристик, необходимых при проектировании промышленных агрегатов, создание методики расчета таких агрегатов, а также их промышленное внедрение.

Во второй главе рассмотрены статика и динамика адсорбции двуокиси углерода и водяных паров на синтетических цеолитах.

Экспериментальная оценка качества отечественных и зарубежных цеолитов была проведена на образцах адсорбентов типа СаА, СаХ и МаХ с использованием теории объемного заполнения микропор.

Статику адсорбции паров воды и двуокиси углерода изучали с помощью весового метода на весах Мак-Бена. Относительная погрешность измерения не превышала 5%. Установлено, что в области парциальных давлений до 100 мм рт.ст. при температуре 25°C наибольшей адсорбционной емкостью и стабильностью при эксплуатации обладают цеолиты СаА. Сравнение полученных экспериментальных изотерм адсорбции показало, что адсорбционные свойства отечественных цеолитов соответствуют лучшим мировым стандартам: большинство образцов отечественных цеолитов СаА не уступает американским цеолитам 5А фирмы "Линде".

Динамика адсорбции двуокиси углерода в слое цеолитов изучена в широком интервале рабочих условий. Эксперименты, проведенные на полупромышленных установках, показали, что основными факторами, влияющими на динамическую активность цеолитов по CO_2 , являются: увлажнение адсорбента, скорость потока очищаемого газа в адсорбере, температура слоя при адсорбции и условия предыдущей регенерации. Показано, что в промышленных условиях увлажнение адсорбента более 2-2,5%

от веса цеолитов недопустимо; при этом динамическая активность по CO_2 снижается до 4% и ниже, что не позволяет создать компактную установку.

В опытах скорость газа изменяли от 0,08 до 0,35 л/мин.см². Для первых промышленных установок рекомендована скорость очищаемого газа в свободном сечении адсорбера 0,15 л/мин.см². Зависимости динамической активности цеолитов по CO_2 от температуры слоя, продолжительности и температуры регенерации выражены в виде рабочих графиков и интерполяционных уравнений. Эти зависимости использованы при выборе конструкции аппаратов и их расчете. Если на вопросы, связанные с адсорбцией CO_2 и H_2O , как в литературе, так и в настоящей работе имеются достаточно полные ответы, позволяющие рекомендовать методику расчета промышленных адсорберов, то в отношении нагрева и охлаждения цеолитов при их регенерации имеется много нерешенных задач: отсутствуют данные по изменению коэффициента теплопроводности цеолитов с изменением температуры, не имеется аналитического или графического решения для расчета косвенного теплообмена, которое можно было бы применить при инженерном расчете промышленных адсорберов, не решен вопрос интенсивного охлаждения цеолитов.

Третья глава настоящей работы посвящена решению этих вопросов.

Выбор способа нагрева и охлаждения адсорбента лимитируется технологическими требованиями, предъявляемыми к контролируемой атмосфере, применяемой при термообработке. Одним из основных требований является практически полное отсутствие кислорода в газе. Способ продувки слоя цеолитов горячим и холодным воздухом, применяемый в химической и других отраслях промышленности, непригоден для электротермического оборудования, особенно при средней и большой производительности газоприготовительных установок. Для гарантированного отсутствия кислорода наиболее перспективным является нагрев и охлаждение цеолитов через стенку, без контакта теплоносителя с адсор-

бентон. Однако полных данных для теплотехнического расчета процесса косвенного теплообмена в адсорберах не имеется и, кроме того, отсутствует методика для проведения такого расчета. Как показали расчеты, для промышленных адсорберов средней и большой производительности с косвенным теплообменом, наиболее экономичной и конструктивной является прямоугольная форма слоя. Такой аппарат представляет собой чередующийся набор плоских слоев цеолитов и плоских воздушных каналов, разделенных металлическими перегородками. Поскольку на нагрев металла затрачивается до 45% от общего тепла, адсорбер следует рассматривать, как систему, состоящую из трех неограниченных пластин, т.е. учитывать и металлические стенки. В работе показано, что эта задача в строгой формулировке является трехмерной и не может быть решена аналитически. Для упрощения задачи были сделаны некоторые допущения. Во-первых, толщина слоя цеолитов в промышленных адсорберах намного меньше продольного и поперечного размеров ($\frac{\delta_u}{L} \leq 0,18$ и $\frac{\delta_u}{h} \leq 0,05$), что позволяет не учитывать продольные переточки тепла в слое цеолитов. Толщина металлических перегородок также достаточно мала, что дает возможность пренебречь продольными переточками тепла и по металлу. Тогда, вводя для газа огибающую потока "P" и рассматривая изменение его средней температуры вдоль "P", задачу можно свести к двумерному написанию, включающему следующие уравнения, граничные и начальные условия:

1. Уравнение распространения тепла в слое цеолита

$$\frac{\partial t_u}{\partial \tau} = \frac{\lambda_u}{C_u \cdot \delta_u} \cdot \frac{\partial^2 t_u}{\partial X^2} + \frac{q_v}{C_u \cdot \delta_u} \quad (1)$$

где $t_u, \lambda_u, C_u, \delta_u$ - соответственно температура, коэффициент теплопроводности, теплоемкость и насыпной вес цеолитов;

τ - время процесса; q_v - плотность внутреннего источника тепла;

X - переменная толщина слоя.

2. Граничные условия на границе между цеолитами и металлической

стенкой при $X = \frac{\delta_u}{2} \quad (2)$

$$a. \quad t_m = t_u$$

$$b. \quad \lambda_m \frac{\partial t_m}{\partial X} = \lambda_u \frac{\partial t_u}{\partial X} \quad (3)$$

где t_m, λ_m - соответственно температура и коэффициент теплопроводности металлической стенки.

3. Уравнение распространения тепла в стенке

$$\frac{\partial t_m}{\partial \tau} = \frac{\lambda_m}{C_m \cdot \delta_m} \cdot \frac{\partial^2 t_m}{\partial X^2} \quad (4)$$

где C_m, δ_m - соответственно теплоемкость и удельный вес металла.

4. Граничное условие на границе стенка-воздух при

$$b. \quad d(t_b - t_m) = -\lambda_m \frac{\partial t_m}{\partial X} \quad (5)$$

где d - коэффициент теплоотдачи; t_b - температура воздуха.

5. Уравнение для воздуха

$$d(t_b - t_m) = C_b \cdot \delta_b \cdot W \cdot \delta_b \frac{\partial t_b}{\partial \tau} \quad (6)$$

где C_b, δ_b, W - соответственно теплоемкость, удельный вес и скорость воздуха; δ_b - толщина воздушного канала; l - полная длина воздушного канала.

6. Граничные условия на концах адсорбера при $l=0$ и $l=l$

$$a. \quad \frac{\partial t_m}{\partial l} = \frac{\partial t_u}{\partial l} = 0 \quad (7)$$

7. Граничное условие для воздуха на входе в адсорбер (при $l=0$)

$$a. \quad t_b = t_{b0} = Const \quad (8)$$

где t_{b0} - начальная температура воздуха.

8. Начальные условия при $\tau=0$

$$a. \quad t_m = t_u = t_0 \quad (9)$$

Следующее упрощение состоит в том, что плотность внутренних источников тепла можно представить как

$$q_v = \frac{\partial c}{\partial \tau} \cdot Z \quad (10)$$

где C - удельная весовая концентрация адсорбата, отнесенная к объемной единице адсорбента; Z - удельная теплота десорбции сорбата и цеолитов.

С учетом выражения (10) уравнение (1) приводится к следующему виду

$$\frac{\partial t_u}{\partial \tau} = \frac{\lambda_u}{C_u \delta_u (1 - \frac{\partial c}{\partial t_u} \cdot \frac{z}{C_u \delta_u})} \cdot \frac{\partial^2 t_u}{\partial x^2} \quad (11)$$

В работе показана правомерность замены $\frac{\partial c}{\partial t_u}$ на $(-\frac{C_0}{\Delta t_u})$

где C_0 - начальная удельная концентрация адсорбата

Тогда введением эффективной теплоемкости по выражению

$$C_u^* = C_u (1 + \frac{C_0}{\Delta t_u} \cdot \frac{z}{C_u \delta_u}) \quad (12)$$

уравнение (1) приводится к виду уравнения распространения тепла теплопроводностью без внутренних источников. Однако и в этом написании задача остается достаточно сложной.

Из литературы известно решение двух задач, являющихся частными случаями сформулированной выше задачи. Первая задача описывает изменение температур воздуха и теплотехнически тонких стенок воздушного канала во времени и по его длине при постоянной температуре воздуха на входе. Вторая задача описывает изменение температур во времени для симметричной системы из трех теплотехнически толстых тел, обогреваемых воздухом с постоянной температурой. Расчеты и эксперименты показали правомерность использования решения первой задачи с введением поправки на длительность процесса по решению второй задачи для определения температуры цеолитов в отстающей точке. Решение для теплотехнически тонкой стенки имеет вид [1]:

$$\Theta'_m = \frac{t_m - t_0}{t_{bx} - t_0} = e^{-(\xi + \eta)} [V(\xi, \eta) - J_0(2\sqrt{\xi \cdot \eta})] \quad (13)$$

где
$$V(\xi, \eta) = e^{\eta} \int_0^{\xi} e^{-u} J_0(2\sqrt{\xi \cdot u}) du + J_0(2\sqrt{\xi \cdot \eta}) \quad (14)$$

- безразмерные комплексы ξ и η в рассматриваемой задаче выражаются следующим образом:

$$\xi = \frac{d \cdot F}{G_0 \cdot C_0} \quad (15)$$

$$\eta = \frac{d \cdot F \cdot \tau}{G_m \cdot C_m} \quad (16)$$

J_0 - модифицированная функция Бесселя.

Эксперименты показали, что при решении указанной задачи наилучшая сходимость расчетных и опытных данных по изменению температуры теплоносителя в адсорбере достигается в случае учета полной аккумулирующей способности аппарата, включая и цеолиты. Поэтому знаменатель в формуле (16) должен быть представлен, как $G_m C_m + G_u \cdot C_u$.

Безразмерная температура Θ'_m определяется по графику с помощью безразмерных комплексов ξ и η , определяющих процесс. При заданной температуре теплоносителя на входе в канал - t_{bx} легко определяется температура стенки - t_m в любой момент времени.

Поправка на время для трехслойной массивной стенки, состоящей из металла и слоя цеолитов находится как разность между временем нагрева центра и поверхности слоя цеолитов.

Решение для центра слоя имеет вид [2]

$$\Theta_1 = \frac{T_0 - T_c}{T_0 - T_B} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n \Psi_n} \text{EXP}(-\mu_n^2 \cdot K_e^2 \cdot K_a^{-1} \cdot Fo) \quad (17)$$

для поверхности цеолитов

$$\Theta_2 = \frac{T_0 - T(\rho_u, \tau)}{T_0 - T_B} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n \Psi_n} \cos(\mu_n \cdot K_a^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\rho_u}{\delta_m}) \cdot \text{EXP}(-\mu_n^2 \cdot K_e^2 \cdot K_a^{-1} \cdot Fo)$$

Здесь

$$\Psi_n = [(1 + K_e \cdot K_e \cdot K_a^{-\frac{1}{2}} + \frac{1 + K_e}{Bi}) \sin \mu_n + \mu_n \frac{1 + K_e}{Bi} (1 + K_e \cdot K_e \cdot K_a^{-\frac{1}{2}}) \cos \mu_n] \cos \mu_n \cdot K_e \cdot K_a^{-\frac{1}{2}} + [(1 + K_e^{-1} \cdot K_e \cdot K_a + \frac{1 + K_e}{Bi}) \cos \mu_n - \mu_n \frac{1 + K_e}{Bi} (1 + K_e^{-1} \cdot K_e \cdot K_a^{-\frac{1}{2}}) \sin \mu_n] K_e \cdot \sin \mu_n \cdot K_e \cdot K_a^{-\frac{1}{2}}$$

μ - корни характеристического уравнения

$$K_e \frac{\mu}{Bi} (1 + K_e) \text{tg}(\mu \cdot K_e \cdot K_a^{-\frac{1}{2}}) = 1 - \frac{\mu}{Bi} (1 + K_e) \text{tg} \mu - K_e \text{tg} \mu \cdot \text{tg}(\mu \cdot K_e \cdot K_a^{-\frac{1}{2}})$$

$$Bi = \frac{d \cdot \rho}{\lambda_m}; \quad K_e = \frac{\rho_u}{\delta_m}; \quad Fo = \frac{a_u \cdot \tau}{\rho_u^2}; \quad K_a = \frac{a_u}{a_m};$$

$$K_e = \sqrt{\frac{\lambda_u \cdot C_u \cdot \delta_u}{\lambda_m \cdot C_m \cdot \delta_m}}; \quad a_m = \frac{\lambda_m}{C_m \cdot \delta_m}; \quad a_u = \frac{\lambda_u}{C_u \cdot \delta_u}$$

Для расчета времени отставания $\Delta \tau$ из выражений (17) и (18) может быть получено достаточно простое выражение. Анализ численных

значений величин, входящих в уравнения (17) и (18), применительно к задаче нагрева цеолитов, показал, что за исключением достаточно короткого по времени начального участка, решение может быть представлено первым членом ряда, а именно:

$$\theta_1 = 1 - \frac{e}{M \cdot F} \cdot \text{EXP}(-M^2 \cdot K_e^2 \cdot K_a^{-1} \cdot F_0) \quad (19)$$

$$\theta_2 = 1 - \frac{e}{M \cdot F} \cdot \text{COS}(M \cdot K_a^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{e_4}{\delta_m}) \cdot \text{EXP}(-M^2 \cdot K_e^2 \cdot K_a^{-1} \cdot F_0) \quad (20)$$

где $e_4 = \frac{\delta_4}{2}$

δ_4, δ_m - соответственно толщины слоя цеолитов и металлической стенки.

Равенство температуры θ_1 температуре θ_2 имеет место при различных значениях критерия F_0 в выражениях (19) и (20). Обозначив их условно F_{019} и F_{020} и проведя вычитание выражения (19) из выражения (20), после ряда преобразований получим:

$$M^2 K_e^2 K_a^{-1} (F_{020} - F_{019}) = e_n \text{COS}(M \cdot K_a^{-\frac{1}{2}} \cdot K_e) \quad (21)$$

обозначив через ΔF_0 разность в левой части равенства (21), имеем

$$\Delta F_0 = - \frac{e_n \text{COS}(M \cdot K_a^{-\frac{1}{2}} \cdot K_e)}{M^2 \cdot K_e^2 \cdot K_a^{-1}} \quad (22)$$

или
$$\Delta F_0 = - \frac{e_n \text{COS} N}{N^2} \quad (23)$$

где
$$N = M \cdot K_a^{-\frac{1}{2}} \cdot K_e \quad (24)$$

Откуда
$$\Delta T = - \frac{e_4^2}{\alpha_4} \cdot \frac{e_n \text{COS} N}{N^2} \quad (25)$$

Для удобства пользования формулой (25) в этой главе работы приведен график зависимости N от e_4 при различных значениях d , построенный применительно к цеолитам $CaA-5$ с $\lambda_4 = 0,2$ ккал/м.ч.^{°С} и $\gamma_4 = 700$ кг/м³ при $\delta_m = 0,002$ м.

Таким образом, расчет времени нагрева цеолитов в отстающей точке до заданной температуры сводится к расчету времени нагрева до этой

же температуры металлической стенки по формуле (18) и поправки ΔT по формуле (25). Удовлетворительное совпадение расчетных данных с экспериментальными, полученными на полупромышленной установке с плоским адсорбером, подтверждает правильность выбранного метода расчета. Этот метод применим полностью и для расчета охлаждения цеолитов.

Экспериментальное определение коэффициентов теплопроводности цеолитов CaA и NaX в широком диапазоне температур было проведено методом стационарного теплового потока в сферической ячейке на лабораторной установке, основу которой составляет сферическая ячейка, помещенная в асбоцементную трубу с внешним нагревателем. Измерительная ячейка, размещенная в футерованном кожухе, состоит из внешней шаровой алюминиевой оболочки, выполненной в виде двух полушфер радиусом R_8 и алюминиевого шара, состоящего из двух полушфер радиуса R_m . Исследуемые цеолиты засыпались через отверстие во внешней оболочке. С помощью внутреннего основного нагревателя поддерживался необходимый перепад температур в измерительной ячейке. Тепло выделяемое внутренним основным нагревателем - Q определяли по потребляемой мощности. Коэффициент теплопроводности цеолитов определяли по формуле:

$$\lambda = \frac{Q}{4\pi \cdot \Delta T} \left(\frac{1}{R_m} - \frac{1}{R_8} \right) \quad (26)$$

где ΔT - перепад температур в измерительной ячейке

$$Q = 0,866.$$

Ошибка эксперимента в среднем составляла 5,7%. В результате обработки экспериментальных данных получены кривые, характеризующие изменение коэффициента теплопроводности с изменением температуры от 50 до 550^{°С} в атмосфере воздуха. Коэффициент теплопроводности цеолитов CaA в этом диапазоне температур изменяется от 0,145 до 0,320 ккал/м.ч.^{°С}, а цеолитов NaX от 0,120 до 0,290 ккал/м.ч.^{°С}.

В работе экспериментально подтверждена возможность интенсификации процесса принудительного косвенного охлаждения слоя цеолитов путем до-

бавки в поток охлаждаемого воздуха воды в распыленном состоянии. Эксперименты показали, что при удельном расходе воды 15 л/м³ воздуха длительность охлаждения с 280 до 50°С сократилась приблизительно вдвое по сравнению с охлаждением одним атмосферным воздухом.

В четвертой главе рассмотрены результаты технико-экономического анализа газоприготовительных установок, предназначенных для получения осушенной и очищенной экзотермической контролируемой атмосферы; приведены результаты исследований рабочих параметров первых промышленных образцов установок, в которых использован адсорбционный метод очистки экзогаса от CO₂ и H₂O синтетическими цеолитами.

Изготовление оптимальных, с точки зрения экономичности, газоприготовительных установок лимитируется правильным выбором технологической схемы установки и метода очистки контролируемой атмосферы. В работе приведены все наиболее распространенные в мире схемы получения экзотермических контролируемых атмосфер и их составы. Исходными данными для расчета стоимости основных способов получения экзогаса служили технические характеристики установок, выполненных по различным технологическим схемам. По этим данным были определены удельные капитальные затраты и сопоставимые эксплуатационные расходы. Расчет, приведенных к одному году, удельных капитальных затрат - K₁ вели по формуле:

$$K_1 = \frac{0,2(C_0 + C_{пл})}{P_r} \quad (27)$$

где C₀ - балансовая стоимость оборудования; C_{пл} - стоимость, производственной площади; P_r - годовая производительность установки; 0,2 - коэффициент сравнительной эффективности.

Наибольший интерес представляет сравнение двух пар технологических схем. Две первые схемы предусматривают получение осушенной до точки росы минус 40°С контролируемой атмосферы: 1. Осушка осуществляется только силикагелем; 2. Осушка осуществляется с помощью фреоновой холодильной машины и силикагеля. Две другие схемы предусматривают

получение осушенной и очищенной от CO₂ контролируемой атмосферы; 3. Осушка в фреоновой холодильной установке и очистка от CO₂ цеолитами. 4. Осушка по схеме 2 и очистка от CO₂ водным раствором моноэтаноламина. Расчет удельных приведенных затрат показал, что, начиная с производительности 30 м³/ч, атмосфера, полученная по схеме - 2, экономичнее атмосферы, полученной по схеме - 1, а атмосфера полученная по схеме - 3, до производительности установки 60 м³/ч, экономичнее атмосферы, полученной по схеме 4. Опыт работы передовых зарубежных фирм показывает, что в перспективе установки с цеолитами должны значительно улучшить свои технико-экономические показатели, что позволит их использовать при производительностях выше 125 м³/ч. Технико-экономический анализ показал также, что комбинированная очистка контролируемой атмосферы водой под давлением и цеолитами, начиная с производительности 125 м³/ч, становится экономичнее очистки одними цеолитами.

По предполагаемому объему производства был проведен расчет годовой экономической эффективности внедрения оптимальных схем осушки и очистки экзогаса по сопоставлению с выпускаемыми конструкциями установок. При сопоставлении только четырех приведенных выше схем экономический эффект от внедрения оптимальных способов осушки и очистки экзогаса составил более 800 тыс. рублей в год.

В работе приведена номограмма, позволяющая определить стоимость 1 м³ экзотермической контролируемой атмосферы, полученной в установке с цеолитами, в зависимости от стоимости природного газа, электроэнергии и воды, а также производительности установки.

В качестве первого промышленного опыта была изготовлена установка ЭК-8-0 с периодическим циклом работы производительностью 8 м³/ч очищенной экзотермической контролируемой атмосферы. Периодичность работы установки позволила выбрать самый простой способ регенерации цеолитов - непосредственную продувку слоя горячим воздухом.

Узел очистки этой установки состоит из трех адсорберов, воздуходувки и калорифера. Адсорбер представляет собой цилиндрический аппарат со сплошной засыпкой адсорбента. В нижнюю часть адсорбера было засыпано 10 кг силикагеля, обеспечивающего осушку экзогаза до точки росы минус 40°C, а остальной об'ем заполняли цеолиты CaA , вес которых составлял 52,4 кг. Узел работает в три цикла: адсорбция, регенерация и охлаждение. Продолжительность каждого цикла - 1 час. Охлаждение адсорбента осуществляется сжатым воздухом.

В процессе испытаний на заводе-изготовителе и у потребителя установка показала паспортные данные и была передана в промышленную эксплуатацию. С целью выбора оптимальных параметров режима работы и дальнейшего усовершенствования конструкции серийных установок был проведен комплекс исследований в условиях промышленной эксплуатации этой установки. Эксперименты показали, что динамическая активность цеолитов при данной конструкции адсорбера не одинакова по сечению слоя. Оказалось, что динамическая активность цеолитов, расположенных рядом со стенками адсорбера, в 3 раза ниже, чем у цеолитов, расположенных по оси аппарата. Это явление объясняется неравномерным распределением потока очищаемого газа в адсорбере и "стеночным эффектом". Эти факторы значительно снижают производительность установки из-за неполного использования слоя адсорбента. Проведенные исследования позволили предложить новую конструкцию адсорбера, отличающуюся от прежней тем, что на внутренних стенках корпуса выполнено несколько наклонно расположенных пластин (авторское свидетельство № 247237 от 22 апреля 1969 года).

Установка ЭК-8-0 позволила предприятию заменить аргон, используемый для защиты от обезуглероживания изделий из стали СП-28, на осушенную и очищенную экзотермическую контролируемую атмосферу. Расчеты, проведенные этим предприятием показали, что экономический

эффект от внедрения установки ЭК-8-0 при двухсменной работе составляет 4000 руб в год, что превышает стоимость самой установки. Таким образом, эта установка даже при периодическом цикле работы окупается менее, чем за год.

Для создания серийной промышленной установки малой производительности с непрерывным циклом работы была выбрана цилиндрическая форма адсорбера с косвенным теплообменом при регенерации и охлаждении цеолитов. Из рассмотренных вариантов для промышленных исследований были выбраны две конструкции адсорбера: с кольцевой сорбционной полостью и встроенным электронагревателем и с сорбционной полостью в виде трубчатого теплообменника с внешним подогревом теплоносителя.

Исследования, проведенные на этих двух промышленных конструкциях, показали, что оба адсорбера работоспособны и по адсорбционным характеристикам равноценны. Динамическая активность цеолитов в обоих адсорберах составляла 74% от их паспортной емкости по CO_2 . Однако в трубчатом адсорбере была достигнута более высокая интенсивность теплообмена в стадиях нагрева и особенно охлаждения, а также более равномерное распределение температур в слое цеолита по высоте и сечению адсорбера. Эта конструкция и была выбрана для проектирования первой серийной установки с косвенным теплообменом - ЭК-8-0-МВ. Головной образец этой установки был изготовлен и испытан на Чадыр-Лунгском заводе электротермического оборудования. В процессе испытаний установка показала паспортные данные и была передана заказчику для промышленной эксплуатации.

На основании проведенных исследований была спроектирована также установка ЭК-125-0М2, предназначенная для получения 125 м³/ч очищенной от двуокиси углерода и осушенной экзотермической контролируемой атмосферы. Принципиальное отличие этой установки от ЭК-8-0М2

состоит в том, что для косвенной регенерации цеолитов используется не горячий воздух, нагреваемый в электрокалорифере, а продукты сжигания природного газа, рабавленные воздухом. Адсорбер представляет собой прямоугольный сварной аппарат с плоскими полостями для циркуляции фактов сгорания и охлаждающего воздуха, чередующимися с полостями, заполненными цеолитами. В этой установке впервые применены цеолиты *СаА-5*, специально разработанные по заданию ВНИИЭТО Горьковской опытной базой ВНИИИП для очистки экзотермической контролируемой атмосферы. Головной образец установки ЭК-125-0М2 изготовлен Чадыр-Лунгским заводом электротермического оборудования и передан заказчику для промышленной эксплуатации.

В пятой главе приведена методика расчета промышленных адсорберов в установках для получения экзотермической контролируемой атмосферы, очищенной от двуокиси углерода и паров воды с помощью синтетических цеолитов.

Для определения количества цеолитов засыпаемых в адсорбер необходимо определить их динамическую активность при выбранных условиях процесса. В работе показано, что реальная динамическая активность

α_d определяется по формуле

$$\alpha_d = \alpha_n \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_v \cdot K_t^a \cdot K_t^p, \% \text{ Вес} \quad (28)$$

где α_n - паспортная динамическая активность цеолита по CO_2 , % (вес); K_1 - коэффициент изменения структурных характеристик цеолитов в процессе эксплуатации; K_2 - поправка на конструктивные особенности промышленных адсорберов; K_v - коэффициент, учитывающий влияние скорости газа; K_t^a - коэффициент учитывающий влияние температуры адсорбции; K_t^p - коэффициент учитывающий влияние температуры регенерации.

В работе приведены формулы и графики позволяющие определить все приведенные выше коэффициенты. После определения реальной динамичес-

кой активности цеолитов, рассчитывается их загрузка в адсорбер.

Расчет процесса косвенного нагрева цеолитов в стадии десорбции двуокиси углерода и паров воды в плоском адсорбере состоит в определении температуры теплоносителя на входе в адсорбер при заданных времени нагрева и температуре t_4 , до которой необходимо нагреть слой. Время нагрева не должно превышать длительности процесса адсорбции - τ . В качестве исходных данных для расчета принимаются конструктивные размеры адсорбера, вес металлоконструкции и цеолитов, их теплофизические свойства, а также тип теплоносителя, условия теплообмена и длительность нагрева.

Согласно расчетным и экспериментальным данным, оптимальным коэффициентом теплоотдачи при косвенном нагреве цеолитов является $\alpha = 10-15 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{°C}$, а при охлаждении - $\alpha = 25 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{°C}$. В работе приведен график, позволяющий при выбранном α и известном эквивалентном диаметре - d_3 определить скорость теплоносителя в рубашке адсорбера - W . Теплота десорбции адсорбата учитывается эффективной теплоемкостью цеолитов, определяемой по формуле (12).

Дальнейший порядок расчета состоит в следующем. По формуле (25) определяется поправка на время - $\Delta \tau$. В работе приведен график, позволяющий определить комплекс - N , входящий в формулу (25) для цеолитов *СаА-5* при строго определенных значениях λ_4 , δ_4 и ϑ_m . При всех других значениях исходных величин комплекс N может быть рассчитан по специально разработанной программе на ЭЦВМ Минок-22.

Разность между временем нагрева τ и поправкой $\Delta \tau$ соответствует времени нагрева теплотехнически тонкой металлической пластины. Характер нагрева пластины описывается безразмерной температурой

$\theta'_m = \frac{t_m - t_0}{t_{81} - t_0}$. В работе представлен график для определения θ'_m с помощью безразмерных комплексов η и ζ , которые находятся по формулам (15) и (16). Температура теплоносителя на входе в ад-

адсорбер без учета тепловых потерь в окружающую среду определяется как

$$t_{Bx} = \frac{t_m + t_0(\theta'_m - 1)}{\theta'_m} \quad (29)$$

здесь

$$t_m = t_{из}$$

Действительная температура теплоносителя на входе в адсорбер t_{Bx}' с учетом потерь тепла в окружающую среду должна быть выше t_{Bx} на величину

$$\Delta t = \frac{Q_{пот}}{G \cdot C} \quad (30)$$

$$t_{Bx}' = t_{Bx} + \Delta t$$

Указанная методика полностью применима и для расчета процесса охлаждения цеолитов с той лишь разницей, что вместо эффективной теплоемкости следует пользоваться истинными значениями теплоемкости цеолитов.

ВЫВОДЫ

1. Произведен анализ факторов, влияющих на конструкцию и эффективность работы электротермических установок для получения экзотермической контролируемой атмосферы, очищенной от двуокиси углерода и водяных паров посредством молекулярных сит. Осуществлен комплекс исследований, позволивший выбрать тип цеолитов, определить их свойства и параметры установок. Получены зависимости для расчета процессов адсорбции, регенерации и охлаждения.

2. На основании данных, полученных на лабораторной установке в статических условиях, для очистки экзотермической контролируемой атмосферы от двуокиси углерода и паров воды рекомендованы цеолиты

СаА; эксперименты на полупромышленных установках подтвердили высокие адсорбционные свойства этих цеолитов и их стабильность при многоциклового эксплуатации.

3. Исследовано влияние различных факторов на динамическую активность цеолитов *СаА*. Получены зависимости динамической активности цеолитов *СаА* по двуокиси углерода от степени насыщения адсорбента водяными парами, скорости очищаемого газа, температуры адсорбции, температуры и длительности предыдущей регенерации.

4. Установлено, что в установках для приготовления контролируемой атмосферы, очищенной от двуокиси углерода и паров воды, следует применять адсорберы с косвенным теплообменом при регенерации и охлаждении цеолитов. Обоснован выбор прямоугольной формы адсорбера с плоскими слоями цеолитов для установок средней и большой производительности.

5. Разработан метод теплового расчета адсорберов в режимах регенерации и охлаждения. Предложенная методика позволяет определить температуру цеолитов в отстающей точке при заданной температуре теплоносителя на входе в адсорбер и выбранной длительности процесса. Показано, что этот метод позволяет решить и обратную задачу, т.е. определить необходимую температуру теплоносителя, поступающего в аппарат при заданной температуре цеолитов и длительности процесса. Эксперименты на полупромышленной установке подтвердили правильность выбранного метода.

Составлена стандартная программа для ЭЦВМ Минск-22, позволяющая произвести расчет для любых цеолитов при любых геометрических размерах выбранной конструкции прямоугольного адсорбера с косвенным теплообменом.

Расчетно-графический анализ с использованием ЭЦВМ показал, что на интенсивность теплообмена наиболее существенно влияют толщина слоя цеолитов, коэффициент их теплопроводности и коэффициент теплоотдачи.

6. Получены экспериментальные данные по изменению коэффициента

теплопроводности цеолитов с изменением температуры в интервале от 40 до 560°C. Показано, что величины коэффициента теплопроводности олея цеолитов в атмосфере двуокиси углерода ниже, чем в атмосфере воздуха, особенно в начальном участке температурной кривой. Приведены экспериментальные данные по значениям этих величин при температурах до 100°C.

7. Исследовано влияние увлажнения воздуха на интенсивность принудительного косвенного охлаждения цеолитов. Показано, что подача в струю охлаждающего воздуха воды в распыленном состоянии позволяет почти вдвое сократить время охлаждения цеолитов.

8. Получены технико-экономические данные для выбора технологической схемы промышленной установки для получения очищенного экогаза при различных производительностях. Построена номограмма, позволяющая определить стоимость осушенной и очищенной экзотермической контролируемой атмосферы в различных районах страны в зависимости от производительности установки и стоимости природного газа, электроэнергии и воды.

9. На основании результатов исследования созданы промышленные установки ЭК-8-0, ЭК-8-0М3 и ЭК-125-0М2. Разработаны технические условия на цеолиты, предназначенные для очистки контролируемых атмосфер. Стерлитамакский завод С.К. изготовил первую промышленную партию этих цеолитов.

При испытании головные образцы этих установок показали паспортные данные и были переданы в промышленную эксплуатацию.

10. Разработана методика расчета промышленных адсорберов с косвенным теплообменом. Методика позволит определить все рабочие параметры узла очистки контролируемой атмосферы при режимах адсорбции, регенерации и охлаждения.

Исследования, проведенные на промышленной установке, подтвердили правильность разработанной методики расчета.

СПИСОК

опубликованных работ и авторских свидетельств по теме диссертации

1. Васильев С.З., Капорцев Г.И., Лифшиц А.Е., Маергойз И.И. Исследование физико-химических процессов получения контролируемых атмосфер с целью определения параметров серийных газоприготовительных установок. Отделение ВНИИЭМ (Информстандарт-электро). Информационный сборник научно-исследовательских работ ВНИИЭТО за 1966 г., М., с.71, 1967.
2. Васильев С.З., Летичевский В.И., Лифшиц А.Е., Маергойз И.И., Михайлов Л.А. Применение различных способов регенерации и охлаждения синтетических цеолитов в промышленных газоприготовительных установках. "Электротермия". М., вып.81. с.21, 1969г.
3. Васильев С.З., Лифшиц А.Е., Маергойз И.И., Михайлов Л.А. Выбор синтетических цеолитов для газоприготовительных установок и влияние различных факторов на динамическую активность цеолитов. "Электротермия", М., вып.80, с.39, 1969.
4. Березовская И.М., Васильев С.З., Лифшиц А.Е., Маергойз И.И., Михайлов Л.А., Розенберг Б.Е. Промышленные испытания головного образца установки для получения очищенной экзотермической контролируемой атмосферы. "Электротермия", М., вып.82, с.22, 1969.
5. Васильев С.З., Лифшиц А.Е., Маергойз И.И. Исследование очистки экзотермической контролируемой атмосферы от двуокиси углерода и водяных паров. "Энергия", Труды ВНИИЭТО. Исследование в области промышленного электронагрева. М., вып.3, с.259, 1969.
6. Михайлов Л.А., Маергойз И.И., Лифшиц А.Е., Васильев С.З., Пудкарев Л.И., Летичевский В.И. Очистка азотоводородных атмосфер от двуокиси углерода. Отделение ВНИИЭМ (Информэлектро). Исследования в области промышленного электронагрева. М., с.86, 1969.

7. Васильев С.З., Лифшиц А.Е., Маергойз И.И., Михайлов Л.А., Пушкарёв Л.И. Сравнение экономической эффективности установок для приготовления экзотермической контролируемой атмосферы. "Электротермия", М., вып.86, с.29, 1969.

8. Васильев С.З., Кельцев Н.В., Мальтер В.Д., Пушкин А.Л. Экспериментальное исследование теплопроводности цеолитов. "Электротехническая промышленность. Электротермия". М., вып.97, с.20, 1970.

9. Васильев С.З., Летичевский В.И., Лифшиц А.Е., Маергойз И.И. Очистка экзогаза синтетическими цеолитами. "Энергия". Труды ВНИИЭТО, Исследования в области промышленного электронагрева. М., вып.4, с.130, 1970.

10. Васильев С.З., Лифшиц А.Е., Маергойз И.И., Михайлов Л.А. Устройство для улавливания газов и паров. Авторское свидетельство № 247237 от 22 апреля 1969г.

11. Васильев С.З. Методика расчета процессов регенерации и охлаждения цеолитов в промышленных адсорберах. "Э.П. Электротермия", М., вып.130, с.17, 1971.

12. Васильев С.З., Кельцев Н.В., Летичевский В.И., Маергойз И.И. Системы адсорбционной очистки продуктов сгорания природного газа. "Газовая промышленность", М., № 2, с.40, 1971.

13. Васильев С.З., Маергойз И.И., Михайлов Л.А., Пушкарёв Л.И. Способы и характеристики установок для получения контролируемых атмосфер. "Контролируемые атмосферы". Материалы семинара в М.ДНТП, М., с.149, 1971.

14. Васильев С.З., Кельцев Н.В., Летичевский В.И., Маергойз И.И. Зарубежные промышленные установки для осушки и очистки азото-водородных газов цеолитами. В сб. "Опыт проектирования и эксплуатации адсорбционных установок". Депонировано ВНИТИ, №2578-71

Деп., М., с.126, 1971.

15. Васильев С.З., Кельцев Н.В., Летичевский В.И., Маергойз И.И., Михайлов Л.А. Разработка и испытания промышленных установок для получения контролируемых атмосфер с использованием цеолитов. В сб. "Опыт проектирования и эксплуатации адсорбционных установок". Депонировано ВНИТИ № 2578-71 Деп., М., с.97, 1971.

16. Васильев С.З., Летичевский В.И., Липкинд Б.А., Лифшиц А.Е., Маергойз И.И., Михайлов Л.А. Способ регенерации синтетических цеолитов. Авторское свидетельство № 253030 от 11 июля 1969г.

17. Васильев С.З., Кельцев Н.В., Летичевский В.И., Маергойз И.И., Михайлов Л.А. Очистка и осушка продуктов сжигания природного газа цеолитами. "Газовое дело", М., № 2, с.38, 1971г.

Результаты диссертационной работы были доложены:

- на У1 Молодежной научно-технической конференции ЦНИИЧМ им. Бардина в г.Москве в 1967г.,
- на весенней сессии Научного совета по адсорбентам АН СССР в г. ... в 1968г.,
- на III Всесоюзном совещании по адсорбентам в г.Ленинграде в 1969 г.,
- на об"единенной сессии Научного совета по адсорбентам АН СССР и Научного совета по теоретическим основам химической технологии АН СССР в г.Дзержинске в 1969г.,
- на II Международном газовом конгрессе в г.Москве в 1970г.,
- на семинаре "Контролируемые атмосферы" в г.Москве в 1970г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.П.Серов, Б.П.Корольков. Динамика процессов в тепло- и массо-обменных аппаратах. Изд. "Энергия". М., 1967.

2. А.В.Лыков. Теория теплопроводности. Изд. "Высшая школа", М., 1967